

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Mai 2002 (10.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/36697 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 11/10, 201/00, C08G 18/10, 18/32, 18/34, 83/00

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12520

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Oktober 2001 (30.10.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 53 862.2 31. Oktober 2000 (31.10.2000) DE
101 26 201.9 30. Mai 2001 (30.05.2001) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF DRUCKSYSTEME GMBH [DE/DE]; 70469 Stuttgart (DE). BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BRUCHMANN, Bernd [DE/DE]; Bahnhofstr. 58, 67251 Freinsheim (DE). BEDAT, Joelle [FR/FR]; Rue des Orchidees, 67000 Strasbourg (FR). KACZUN, Jürgen [DE/DE]; Hauptstr. 43, 67150 Niederkirchen (DE). POGANIUCH, Peter [DE/DE]; Winterbergstr. 18, 67434 Neustadt (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LIQUID PRINTING INKS FOR FLEXOGRAPHIC AND/OR INTAGLIO PRINTING COMPRISING HYPERBRANCHED POLYMERS AS THE VEHICLE

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGDRUCKFARBEN FÜR DEN FLEXO- UND/ODER TIEFDRUCK MIT HYPERVERZWEIGTEN POLYMEREN ALS BINDEMITELE

(57) Abstract: The invention relates to liquid printing inks for flexographic and/or intaglio printing that comprise solvents, colorants, optionally additives, and, as the vehicle, at least one hyperbranched polymer that contains functional groups. The invention also relates to printing lacquers for priming unprinted materials or for coating printed materials, which comprise solvents, optionally additives, and, as the vehicle, at least one hyperbranched polymer that contains functional groups. The invention further relates to the use of such hyperbranched polymers for producing printing inks and printing lacquers.

(57) Zusammenfassung: Flüssigdruckfarben für den Flexo- und/oder Tiefdruck aus Lösemittel, Farbmittel, gegebenenfalls Zusatzstoffen, sowie mindestens einem hypervverzweigten, funktionelle Gruppen aufweisenden Polymeren als Bindemittel. Drucklacke zum Grundieren von unbedruckten oder Überlackieren von bedruckten Bedruckstoffen aus Lösemittel, ggf. Zusatzstoffen, sowie mindestens einem funktionelle Gruppen aufweisenden hypervverzweigten Polymeren als Bindemittel. Verwendung derartiger hypervverzweigter Polymerer zur Herstellung von Druckfarben und von Drucklacken.

WO 02/36697 A1

Best Available Copy

Flüssigdruckfarben für den Flexo- und/oder Tiefdruck mit hyperverzweigten Polymeren als Bindemittel

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Flüssigdruckfarben für den Flexo- und/oder Tiefdruck aus Lösemittel, Farbmittel, ggf. Zusatzstoffen, sowie mindestens einem funktionelle Gruppen aufweisenden hyperverzweigten Polymeren als Bindemittel. In einem zweiten Aspekt betrifft die Erfindung Drucklacke zum Grundieren von unbedruckten oder zum Überlackieren von bedruckten Bedruckstoffen aus Lösemittel, ggf. Zusatzstoffen, sowie mindestens einem funktionelle Gruppen aufweisenden hyperverzweigten Polymeren als Bindemittel. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von funktionelle Gruppen aufweisenden hyperverzweigten Polymeren zur Herstellung von Druckfarben oder Drucklacken.

Bei den sogenannten mechanischen Druckverfahren wie Offsetdruck, Hochdruck, Flexodruck oder Tiefdruck wird die Druckfarbe durch Kontakt einer mit Druckfarbe versehenen Druckplatte oder Druckform mit dem Bedruckstoff auf den Bedruckstoff übertragen. Druckfarben für diese Anwendungen umfassen üblicherweise Lösemittel, Farbmittel, Bindemittel sowie ggf. verschiedene Additive. Bindemittel dienen zur Bildung des Farbfilms und der Verankerung der Bestandteile wie beispielsweise Pigmente oder Füllstoffe im Farbfilm. Je nach Konsistenz enthalten Druckfarben für diese Anwendungen üblicherweise zwischen 10 und 50 Gew. % Bindemittel. Die geschilderten Druckverfahren eignen sich insbesondere zum Drucken von großen Auflagen bzw. großen Stückzahlen. Auflagen von mehreren 100 000 Exemplaren sind keine Seltenheit. Neben den verschiedensten technischen Anforderungen müssen Druckfarben für diese Anwendungen daher auch sehr preisgünstig sein.

Drucklacke werden entweder als Grundierung auf den Bedruckstoff aufgetragen (so genannte "primer") oder nach dem Druckvorgang als Überzug auf den bedruckten Bedruckstoff aufgetragen. Drucklacke werden beispielsweise zum Schutz des Druckbildes, zur Verbesserung der Haftung der Druckfarbe auf dem Bedruckstoff oder zu ästhetischen Zwecken eingesetzt. Die Auftragung erfolgt üblicherweise in-line mittels eines Lackierwerkes an der Druckmaschine. Drucklacke enthalten kein Farbmittel, sind aber abgesehen davon im Regelfalle ähnlich wie Druckfarben zusammengesetzt.

2

Druckfarben für mechanische Druckverfahren umfassen so genannte pastöse Druckfarben mit hoher Viskosität für den Offset- und Hochdruck sowie so genannte Flüssigdruckfarben mit vergleichsweise niedriger Viskosität für den Flexo- und Tiefdruck.

5

Für pastöse Druckfarben werden als Lösemittel meist hoch siedende Mineralöle eingesetzt. Als Bindemittel kommen häufig Naturstoffe oder modifizierte Naturstoffe zum Einsatz, wie beispielsweise trocknende pflanzliche Öle oder Naturharze wie Kolophonharze.

10

Für Flüssigdruckfarben werden niedrig viskose und vergleichsweise niedrig siedende Lösemittel wie beispielsweise Ethanol, Wasser oder Toluol eingesetzt. Als Bindemittel werden vorzugsweise synthetisch hergestellte Polymere wie beispielsweise Nitrocellulose,

15 Polyamide, Polyvinylbutyral oder Polymere eingesetzt. Weitere Einzelheiten sind beispielsweise in "Printing Inks" - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1999 Electronic Release" offenbart.

20 Eine wichtige Anwendung von Flüssigdruckfarben ist der industrielle Verpackungsdruck. Zur Herstellung von Verpackungsmitteln wie beispielsweise Kartonagen, Tragetaschen, Schwertsäcken, Gefriergutverpackungen oder Geschenkpapieren werden eine Vielzahl unterschiedlichster Bedruckstoffe eingesetzt. Beispiele für der-

25 artige Bedruckstoffe sind Papier, Karton, Pappe, Wellpappe, Folien aus Polymeren wie beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polyamid oder Polyethylenterephthalat, Metallfolien wie beispielsweise Aluminiumfolien, sowie außerdem Verbundverpackungen, die aus mehreren Schichten verschiedener Materialien bestehen, beispielsweise solche aus PET- und Aluminiumfolien.

30

Beim Drucken auf nicht saugenden Bedruckstoffen wie beispielsweise Polymer- oder Metallfolien kann die Druckfarbe naturgemäß nicht in den Bedruckstoff eindringen, sondern nach dem Abdampfen

35 des Lösungsmittels verbleibt ein getrockneter Film auf dem Bedruckstoff. Druckfarben für derartige Bedruckstoffe müssen daher sehr gute filmbildende Eigenschaften sowie eine ganz besonders gute Abrieb-, Knitter-, Kratz- und Haftfestigkeit aufweisen, damit sich der Druckfilm bei mechanischer Beanspruchung nicht

40 wieder vom Untergrund ablöst. Druckfarben mit konventionellen Bindemitteln weisen auf vielen Bedruckstoffen keine ausreichende Haftfestigkeit auf, so dass Haftvermittler wie bestimmte Silane oder Titanate zugegeben werden müssen. Beispielfhaft sei hier auf US 5,646,200 verwiesen. Aus ökonomischen Gründen sowie zur Vereinfachung der Rezeptur wäre es wünschenswert, auf diesen Zusatz

45 verzichten zu können. Außerdem ist es generell wünschenswert, den Anteil niedermolekularer und damit prinzipiell migrationsfähiger

Komponenten der Druckfarbe möglichst klein zu halten. Weiterhin ist selbst bei Zusatz von Haftvermittlern die Haftung nicht auf allen Bedruckstoffen befriedigend, so dass hier Verbesserungsbedarf besteht.

5

Dendrimere, Arborole, Starburst Polymers oder hyperverzweigte Polymere sind Bezeichnungen für polymere Strukturen, die sich durch eine verzweigte Struktur und eine hohe Funktionalität auszeichnen. Bei Dendrimeren handelt es sich um molekular und struk-
10 turell einheitliche Makromoleküle mit einem hoch symmetrischen Aufbau. Sie werden in vielstufigen Synthesen aufgebaut und sind dementsprechend sehr teuer.

Im Gegensatz dazu sind hyperverzweigte Polymere sowohl molekular
15 wie strukturell uneinheitlich. Sie weisen Äste unterschiedlicher Länge und Verzweigung auf. Zur Synthese hyperverzweigter Polymerer eignen sich insbesondere so genannte AB_x -Monomere. Diese weisen zwei verschiedene funktionelle Gruppen A und B auf, die unter Bildung einer Verknüpfung miteinander reagieren können. Die
20 funktionelle Gruppe A ist dabei nur einmal pro Molekül enthalten und die funktionelle Gruppe B zweifach oder mehrfach. Durch die Reaktion der besagten AB_x -Monomere miteinander entstehen unvernetzte Polymere mit regelmäßig angeordneten Verzweigungstellen. Die Polymere weisen an den Kettenenden fast ausschließlich B-
25 Gruppen auf. Nähere Einzelheiten sind beispielsweise in J.M.S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C37(3), 555 - 579 (1997) offenbart.

Dendrimere Amine sind als Hilfsmittel wie Dispergierhilfsmittel oder Stabilisatoren für Ink-Jet-Tinten vorgeschlagen worden, wie
30 offenbart von US 5,120,361, US 5,254,159, US 5,266,106, WO 97/03137, WO 97/49774 oder WO 98/36001. US 6,096,801 offenbart die Verwendung von Dendrimeren als Dispergierhilfsmittel für Pigmentpräparationen bestimmter organischer Pigmente, die ihrerseits als Farbmittel für Druckfarben eingesetzt werden können.
35 Angesichts der geringen Verfügbarkeit und des hohen Preises kommen aber nur geringe Mengen von Dendrimeren bei derartigen Anwendungen zum Einsatz.

EP-A 899 286 offenbart strahlungshärtbare Zusammensetzungen aus
40 Monomeren bzw. Reaktivverdünnern und Präpolymeren, bei denen konventionelle vernetzbare Präpolymere zur Verringerung der Viskosität der Zusammensetzung durch bestimmte vernetzbare Dendrimere mit olefinischen Endgruppen in Kombination mit langkettigen Alkyl-, Polyether- oder Polyester-Endgruppen ersetzt sind, sowie
45 die Verwendung derartiger strahlungshärtbarer Zusammensetzungen

4

zur Herstellung zur Herstellung von Beschichtungen, Klebstoffen oder strahlungshärtbaren Druckfarben.

WO 96/13558 offenbart strahlungshärtbare Zusammensetzungen aus
5 Monomeren und ungesättigten Polyestern, wobei als Polyester ein
hyperververzweigter Polyester mit ungesättigten Funktionalitäten als
Endgruppen eingesetzt wird, sowie die Verwendung derartiger
strahlungshärtbarer Zusammensetzungen zur Herstellung von Be-
schichtungen wie Autolackierungen, Möbellackierungen oder
10 strahlungshärtbarer Druckfarben. UV-härtbare Druckfarben umfassen
keine Lösemittel, können jedoch nur auf speziell ausgerüsteten
Druckmaschinen verdruckt werden und verursachen somit zusätzliche
Investitionskosten. Weiterhin ist bei UV-Farben die Haftung des
Farbfilms auf wichtigen Bedruckstoffen wie Polyester, Polyamid
15 oder Polypropylen häufig unbefriedigend, so dass viele Anwender
Flüssigdruckfarben den Vorzug geben.

Aufgabe der Erfindung war es, verbesserte Druckfarben, ins-
besondere verbesserte Flüssigdruckfarben bereitzustellen, die
20 auch ohne Zusatz von Haftvermittlern eine sehr gute Haftung auf
den Bedruckstoffen aufweisen, und die einfach und billig herzu-
stellen sind. Aufgabe der Erfindung war es insbesondere, verbes-
serte Flüssigdruckfarben zum Bedrucken von nicht saugenden Be-
druckstoffen wie Kunststoff- oder Metallfolien bereitzustellen.
25 Aufgabe der Erfindung war es weiterhin, verbesserte Drucklacke
zum Grundieren unbedruckten oder Überlackieren von bedruckten
Bedruckstoffen, insbesondere von nicht saugenden Bedruckstoffen,
bereitzustellen.
30 Überraschenderweise wurde gefunden, dass dieses Ziel durch die
Verwendung von funktionelle Gruppen aufweisenden hyperverzweigten
Polymeren erreicht werden kann.

Dementsprechend wurden Flüssigdruckfarben für den Flexo- und/oder
35 Tiefdruck aus Lösemittel, Farbmittel, ggf. Zusatzstoffen, sowie
mindestens einem funktionelle Gruppen aufweisenden hyperverzweig-
ten Polymeren als Bindemittel gefunden. Außerdem wurden Druck-
lacke zum Grundieren von unbedruckten oder Überlackieren von be-
druckten Bedruckstoffen aus Lösemittel, ggf. Zusatzstoffen, so-
40 wie mindestens einem funktionelle Gruppen aufweisenden hyperver-
zweigten Polymeren als Bindemittel gefunden. Weiterhin wurde die
Verwendung von funktionelle Gruppen aufweisenden hyperverzweigten
Polymeren zur Herstellung von Druckfarben und Drucklacken, ins-
besondere als Bindemittel von Druckfarben und Drucklacken gefun-
45 den.

Zu der Erfindung ist im Einzelnen Folgendes auszuführen:

Die vorliegende Erfindung wird mit hyperverzweigten Polymeren im eigentlichen Sinne, d.h. molekular und strukturell uneinheitlichen Polymeren ausgeführt.

Funktionelle Gruppen aufweisende hyperverzweigte Polymere können in prinzipiell bekannter Art und Weise unter Verwendung von AB_x -, bevorzugt AB_2 -Monomeren synthetisiert werden. Die AB_2 -Monomere können dabei einerseits vollständig in Form von Verzweigungen eingebaut sein, sie können als terminale Gruppen eingebaut sein, also noch zwei freie B-Gruppen aufweisen, und sie können als lineare Gruppen mit einer freien B-Gruppe eingebaut sein. Die erhaltenen hyperverzweigten Polymere weisen je nach dem Polymerisationsgrad eine mehr oder weniger große Anzahl von B-Gruppen, entweder terminal oder als Seitengruppen auf. Weitere Angaben zu hyperverzweigten Polymeren und deren Synthese sind beispielsweise in J.M.S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C37(3), 555 - 579 (1997) und der dort zitierten Literatur zu finden.

Die Auswahl von hyperverzweigten Polymeren zur Herstellung von Druckfarben ist prinzipiell nicht auf eine bestimmte Polymerklasse beschränkt. Der Fachmann trifft je nach den gewünschten Eigenschaften der Druckfarbe unter den prinzipiell möglichen Polymerklassen eine Auswahl. Als besonders geeignet zur Herstellung von Druckfarben haben sich aber hyperverzweigte Polyester, hyperverzweigte Polyether, hyperverzweigte Polyurethane, hyperverzweigte Polyharnstoffpolyurethane, hyperverzweigte Polyharnstoffe, hyperverzweigte Polyamine, hyperverzweigte Polyamide, hyperverzweigte Polyetheramide sowie hyperverzweigte Polyesteramide erwiesen. Ganz besonders bevorzugt sind hyperverzweigte Polyurethane, hyperverzweigte Polyharnstoffpolyurethane, hyperverzweigte Polyether, hyperverzweigte Polyester und hyperverzweigte Polyesteramide.

Durch Polymerisation von AB_2 -Molekülen erhaltene hyperverzweigte und hochfunktionelle Polymere können prinzipiell als solche zur Herstellung von Druckfarben eingesetzt werden, vorausgesetzt, die im Zuge der jeweiligen Ausführungsform der Synthese erhaltenen funktionellen Gruppen sind für die gewünschte Anwendung geeignet. Die ursprünglich vorhandenen B-Gruppen können vorteilhaft aber auch durch polymeranaloge Umsetzung mit dazu geeigneten Verbindungen umfunktionalisiert werden. Auf diese Art und Weise werden der jeweiligen Anwendung der Druckfarbe besonders angepasste Polymere zugänglich.

6

Beispiele für geeignete funktionelle Gruppen, die mittels geeigneter Reaktionspartner eingeführt werden können, umfassen insbesondere saure oder basische, H-Atome aufweisende Gruppen sowie deren Derivate wie -COOH, -COOR, -CONHR, -CONH₂, -OH, -SH, -NH₂,
5 -NHR, -NR₂, -SO₃H, -SO₃R, -NHCOOR, -NHCONH₂, -NHCONHR, ohne dass die Aufzählung darauf beschränkt sein soll. Sofern grundsätzlich möglich, können die funktionellen Gruppen auch mit Hilfe geeigneter Säuren oder Basen in die entsprechenden Salze übergeführt werden. Bei den Resten R der besagten Gruppen handelt es sich im
10 Regelfalle um geradkettige oder verzweigte Alkylreste oder um Arylreste, die auch noch weiter substituiert sein können. Beispielsweise handelt es sich um C₁ - C₈-Alkylreste oder um C₅ - C₁₂ Arylreste. Es können auch andere funktionelle Gruppen wie beispielsweise -CN oder -OR verwendet werden.

15 Die funktionellen Gruppen der hyperverzweigten Polymere können gegebenenfalls auch umfunktionalisiert werden. Zur Umfunktionalisierung eingesetzte Verbindungen können einerseits die gewünschte, neu einzuführende funktionelle Gruppe sowie eine zweite
20 Gruppe enthalten, die mit den B-Gruppen des als Ausgangsmaterial verwendeten hyperverzweigten Polymers unter Bildung einer Bindung zur Reaktion befähigt ist. Ein Beispiel dafür ist die Umsetzung einer Isocyanat-Gruppe mit einer Hydroxycarbonsäure oder einer Aminocarbonsäure unter Bildung einer Säurefunktionalität oder die
25 Umsetzung einer OH-Gruppe mit Acrylsäureanhydrid unter Bildung einer reaktionsfähigen acrylischen Doppelbindung.

Es können aber auch monofunktionelle Verbindungen eingesetzt werden, mit der vorhandene Gruppen lediglich modifiziert werden.
30 Beispielsweise können Alkylhalogenide zur Quarternisierung vorhandener primärer, sekundärer oder tertiärer Aminogruppen eingesetzt werden.

Die Umfunktionalisierung der hyperverzweigten Polymere kann vor-
35 teilhaft unmittelbar im Anschluss an die Polymerisationsreaktion oder in einer separaten Reaktion erfolgen.

Funktionelle Gruppen, die über ausreichend acide H-Atome verfügen, können durch Behandlung mit geeigneten Basen in die entsprechenden Salze übergeführt werden. Analog lassen sich funktionelle basische Gruppen mit geeigneten Säuren in die entsprechenden Salze überführen. Dadurch lassen sich beispielsweise wasserlösliche oder wasserdispergierbare hyperverzweigte Polymere erhalten.

Es können auch hypervverzweigte Polymere erzeugt werden, die verschiedenartige Funktionalitäten aufweisen. Dies kann beispielsweise durch Umsetzung mit einem Gemisch verschiedener Verbindungen zur Umfunktionalisierung erfolgen, oder auch dadurch, dass man nur einen Teil der ursprünglich vorhandenen funktionellen Gruppen umsetzt.

Weiterhin lassen sich gemischt funktionelle Verbindungen dadurch erzeugen, indem man Monomere vom Typ ABC oder AB₂C für die Polymerisation einsetzt, wobei C eine funktionelle Gruppe darstellt, die unter den gewählten Reaktionsbedingungen mit A oder B nicht reaktiv ist.

Erfindungsgemäß werden die funktionelle Gruppen aufweisenden hypervverzweigten Polymere zur Herstellung von Druckfarben oder Drucklacken verwendet. Sie sind insbesondere als Bindemittel geeignet.

Die erfindungsgemäßen Flüssigdruckfarben für den Flexo- und Tiefdruck umfassen mindestens ein Lösemittel oder ein Gemisch verschiedener Lösemittel, mindestens ein Farbmittel, ein oder mehrere Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe.

Die erfindungsgemäßen Drucklacke zum Grundieren von unbedruckten oder zum Überlackieren von bedruckten Bedruckstoffen umfassen mindestens ein Lösemittel oder ein Gemisch verschiedener Lösemittel, ein oder mehrere Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe.

Bei mindestens einem der Bindemittel handelt es sich um ein funktionelle Gruppen aufweisendes hypervverzweigtes Polymer. Es können auch mehrere unterschiedliche hypervverzweigte Polymere als Bindemittel eingesetzt werden.

Polymerisationsgrad, Molmasse sowie Art und Anzahl funktioneller Gruppen können vom Fachmann je nach der vorgesehenen Anwendung gewählt werden.

Insbesondere bewährt als funktionelle Gruppen haben sich -COOH, -COOR, -CONH₂, -OH, -NH₂, -NHR oder -SO₃H. OH-terminierte oder COOH-terminierte hypervverzweigte Polymere haben sich als ganz besonders vorteilhaft für Verpackungsdruckfarben zum Bedrucken von Polyolefin-, PET- oder Polyamid-Folien erwiesen. Besonders vorteilhaft für diesen Anwendungszweck ist der Einsatz von hypervverzweigten Polymeren, die sowohl OH- als auch COOH-Gruppen umfassen.

Die verwendeten hyperverzweigten Polymere weisen im Regelfalle im Mittel mindestens 4 funktionelle Gruppen auf. Die Zahl der funktionellen Gruppen ist prinzipiell nicht nach oben beschränkt. Allerdings weisen Produkte mit einer zu hohen Anzahl von funktionellen Gruppen häufig unerwünschte Eigenschaften auf, wie beispielsweise schlechte Löslichkeit oder eine sehr hohe Viskosität. Daher weisen die erfindungsgemäß verwendeten hyperverzweigten Polymere im Regelfalle nicht mehr als im Mittel 100 funktionelle Gruppen auf. Bevorzugt weisen die hyperverzweigten Polymere 4 bis 30 und besonders bevorzugt 4 bis 20 funktionelle Gruppen auf.

Die Molmassen der erfindungsgemäß verwendeten hyperverzweigten Polymere richten sich nach der jeweiligen Polymerklasse sowie nach der jeweiligen Anwendung und werden vom Fachmann entsprechend ausgewählt. Bewährt haben sich aber Produkte mit einem Gewichtsmittel M_w von 500 bis 50 000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 20 000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1000-10000 g/mol.

Die hyperverzweigten Polymere können im Gemisch mit anderen Bindemitteln eingesetzt werden, wobei vorausgesetzt wird, dass durch die Mischung keine unerwünschten Effekte, wie beispielsweise Ausfällungen eintreten. Beispiele für weitere Bindemittel für Flüssigdruckfarben umfassen Polyvinylbutyral, Nitrocellulose, Polyamide, Polyacrylate oder Polyacrylat-Copolymere. Besonders vorteilhaft hat sich der Einsatz der hyperverzweigten Polymere im Gemisch mit Nitrocellulose erwiesen. Als Bindemittel werden üblicherweise 5- 30 Gew. % bezüglich der Summe aller Bestandteile eingesetzt.

Lösemittel dienen zum Lösen der Bindemittel, sie dienen aber auch zur Einstellung wichtiger Eigenschaften wie der Viskosität oder zur Einstellung der Trocknungsgeschwindigkeit. Die Art des Lösemittels richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck der Druckfarbe und als Lösemittel oder als Bestandteile von Lösemittelmischungen können prinzipiell in bekannter Art und Weise die für Flüssigdruckfarben üblichen Lösemittel eingesetzt werden. Diese Auswahl ist lediglich dadurch beschränkt, dass das jeweils eingesetzte hyperverzweigte Polymer im Lösemittel eine ausreichende Löslichkeit aufweisen muss. Beispiele für derartige Lösemittel bzw. Komponenten von Lösemittelgemischen umfassen Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Xylol, Alkohole wie beispielsweise Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, substituierte Alkohole wie beispielsweise Ethoxypropanol, Ester wie beispielsweise Ethylacetat, Isopropylacetat, n-Propyl oder n-Butylacetat. Es können auch Gemische verschiedener Lösemittel eingesetzt werden. Als Lösungsmittel ist

weiterhin Wasser oder ein Wasser enthaltenes Lösemittelgemisch prinzipiell geeignet. Je nach Art der Druckfarbe werden üblicherweise 50 bis 80 Gew.% Lösemittel bezüglich der Summe aller Bestandteile eingesetzt.

5

Als Farbmittel können die üblichen Farbstoffe, insbesondere übliche Pigmente eingesetzt werden. Beispiele sind anorganische Pigmente wie beispielsweise Titandioxid-Pigmente oder Eisenoxidpigmente, Interferenzpigmente, Ruße, Metallpulver wie ins-

- 10 besondere Aluminium, Messing oder Kupferpulver, sowie organische Pigmente wie Azo-, Phthalocyanin- oder Isoindolin-Pigmente. Es können selbstverständlich auch Gemische verschiedener Farbstoffe oder Farbmittel eingesetzt werden sowie außerdem lösliche organische Farbstoffe. Es werden üblicherweise 5 bis 25 Gew.%
15 Farbmittel bezüglich der Summe aller Bestandteile eingesetzt.

Drucklacke weisen naturgemäß keine Farbmittel auf.

- Die erfindungsgemäßen Druckfarben bzw. Drucklacke können optional
20 weitere Additive und Hilfsstoffe umfassen. Beispiele für Additive und Hilfsstoffe sind Füllstoffe wie Calciumcarbonat, Aluminiumoxidhydrat oder Aluminium- bzw. Magnesiumsilikat. Wachse erhöhen die Abriebfestigkeit und dienen der Erhöhung der Gleitfähigkeit. Beispiele sind insbesondere Polyethylenwachse, oxidierte Poly-
25 ethylenwachse, Petroleumwachse oder Ceresinwachse. Fettsäureamide können zur Erhöhung der Oberflächenglätte eingesetzt werden. Weichmacher dienen der Erhöhung der Elastizität des getrockneten Films. Beispiele sind Phthalsäureester wie Dibutylphthalat, Diisobutylphthalat, Dioctylphthalat, Citronensäureester oder
30 Ester der Adipinsäure. Zum Dispergieren der Pigmente können Dispergierhilfsmittel eingesetzt werden. Bei den erfindungsgemäßen Flüssigdruckfarben bzw. Drucklacken kann vorteilhaft auf Haftvermittler verzichtet werden, ohne dass die Verwendung von Haftvermittlern damit ausgeschlossen sein soll. Die Gesamtmenge
35 aller Additive und Hilfsstoffe übersteigt üblicherweise nicht 20 Gew. % bezüglich der Summe aller Bestandteile und beträgt bevorzugt 0 - 10 Gew. %.

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen Flüssigdruckfarben kann in
40 prinzipiell bekannter Art und Weise durch intensives Vermischen bzw. Dispergieren der Bestandteile in üblichen Apparaturen wie beispielsweise Dissolvern, Rührwerkskugelmühlen oder einem Dreiwalzenstuhl erfolgen. Vorteilhaft wird zunächst eine konzentrierte Pigmentdispersion mit einem Teil der Komponenten hergestellt,
45 stellt, die später mit weiteren Bestandteilen und weiterem Lösemittel zur fertigen Druckfarbe weiter verarbeitet wird.

10

Die erfindungsgemäßen Flüssigdruckfarben bzw. Drucklacke weisen gegenüber den entsprechenden Produkten mit konventionellen Bindemitteln eine deutlich verbesserte Haftung insbesondere auf nicht saugenden Bedruckstoffen wie Metallfolien oder Kunststofffolien auf, sowohl beim Konter- wie beim Frontaldruck. Der Zusatz von Haftvermittlern ist im Regelfalle nicht erforderlich. Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sie sich auch hervorragend zum Herstellen von Verbundverpackungen.

10 Die Verwendung von hyperverzweigten, funktionelle Gruppen aufweisenden Polymeren ist nicht auf Flüssigdruckfarben beschränkt. Selbstverständlich können die funktionelle Gruppen aufweisenden hyperverzweigten Polymere auch zur Herstellung von pastösen Druckfarben beispielsweise für den Offset-, Hoch- oder Siebdruck verwendet werden. Hierfür werden in prinzipiell bekannter Art und Weise anstelle der niedrig siedender Lösemittel hochsiedende Lösemittel wie beispielsweise Mineralöle oder pflanzliche Öle wie beispielsweise Sojaöl eingesetzt.

20 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne dass dadurch deren Umfang eingeschränkt wird:

Für die Beispiele wurden die folgenden hyperverzweigten Polymere eingesetzt:

25

Polymer 1: Hyperverzweigtes Polyharnstoff-polyurethan aus Hexamethylendiisocyanat (HDI) und Diethanolamin (DEA), OH-terminiert

30 672 g HDI, gelöst in 672 g Dimethylacetamid (DMAC), wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und auf 0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde anschließend unter gutem Rühren eine Lösung aus 422 g Diethanolamin in 422 g DMAC innerhalb von 120 min zugegeben. Nach der Zugabe wurde die Reaktionslösung auf 50°C erwärmt und die Abnahme des NCO-Gehaltes titrimetrisch verfolgt. Bei Erreichen eines NCO-Gehaltes von 3,4 Gew.% wurde auf 20°C abgekühlt, nochmals 162 g Diethanolamin, gelöst in 162 g DMAC, zugesetzt, und 30 min nachgerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend am Rotationsverdampfer im Vakuum vom Lösemittel befreit. Das Reaktionsprodukt wies folgende Parameter auf:

Mittlere Molmasse calc.: 1840 g/mol

Mittlere Funktionalität: ca. 9 OH

45

Polymer 2: Hyperverzweigtes Polyharnstoff-polyurethan aus Hexamethyldiisocyanat (HDI) und Diisopropanolamin (DIIPA), OH-terminiert

- 5 672 g HDI, gelöst in 672 g trockenem Tetrahydrofuran (THF), wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und auf 0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde unter gutem Rühren eine Lösung aus 532 g DIIPA in 532 g THF innerhalb von 60 min zugegeben. Nach der Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf 50°C erwärmt und die Abnahme
10 des NCO-Gehaltes titrimetrisch verfolgt. Bei Erreichen eines NCO-Gehaltes von 2,2 Gew.% wurde auf 20°C abgekühlt, nochmals 180 g DIIPA, gelöst in 180 g THF, zugegeben und 30 min nachgerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend am Rotationsverdampfer im Vakuum vom Lösemittel befreit. Das Reaktionsprodukt wies folgende
15 Parameter auf:

Mittlere Molmasse calc.: 1037 g/mol

Mittlere Funktionalität: ca. 6 OH

20

Polymer 3: Hyperverzweigtes Polyurethan aus Isophorondiisocyanat (IPDI), Trimethylolpropan (TMP) und β -Alanin, COOH-terminiert

- 25 1000 g IPDI wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und innerhalb 1 min 300g TMP, gelöst in 1300 g Ethylacetat, unter gutem Rühren zugegeben. Nach Zudosierung von 0,2 g Dibutylzinn-dilaurat wurde die Reaktionsmischung bei 50°C gerührt und die Abnahme des NCO-Gehaltes titrimetrisch verfolgt. Bei Erreichen eines NCO-Gehaltes von 4,2 Gew.% wurden 75g Tosylisocyanat als Stopper zuge-
30 setzt. Es wurde noch 1 h nachgerührt und anschließend das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Reaktionsprodukt wies eine mittlere Funktionalität bezüglich NCO von 7 auf.
- 35 400g dieses NCO-Gruppen enthaltenden Reaktionsproduktes wurden in 400 g trockenem Aceton gelöst und auf 50°C erwärmt. Anschließend wurde eine Mischung bestehend aus 16 g NaOH in 160 g Wasser und 36 g β -Alanin in 80 g Aceton zugegeben. Nach der Zugabe fiel ein Feststoff aus. Die Suspension wurde noch 30 min bei 50°C gerührt
40 und anschließend das Lösemittelgemisch am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 2000 ml Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Das ausgefallene Endprodukt wurde abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

- 45 Mittlere Molmasse calc.: 3758 g/mol

Mittlere Funktionalität: ca. 7 COOH

Polymer 4: Hyperverzweigtes Polyurethan aus Isophorondiisocyanat 5 (IPDI), Trimethylolpropan (TMP), HDI-Polymer und β -Alanin, COOH-terminiert

500 g IPDI wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und innerhalb 1 min 150g TMP, gelöst in 650 g Ethylacetat, unter gutem
10 Rühren zugegeben. Nach Zudosierung von 0,2 g Dibutylzinndilaurat wurde die Reaktionsmischung bei 50°C gerührt und die Abnahme des NCO-Gehaltes titrimetrisch verfolgt. Bei Erreichen eines NCO-Gehaltes von 5,8 Gew.% wurden 172g BASONAT HI 100 (Polyisocyanat auf HDI-Basis, BASF AG, NCO-Gehalt 22 Gew.%) als Stopper zuge-
15 setzt. Es wurde noch 3 h nachgerührt und anschließend das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Reaktionsprodukt wies eine mittlere Funktionalität bezüglich NCO von ca. 13 auf.

1000g dieses NCO-Gruppen enthaltenden Reaktionsproduktes wurden
20 in 1000 g trockenem Aceton gelöst. Anschließend wurde eine Mischung bestehend aus 47 g NaOH in 470 g Wasser und 105 g β -Alanin in 235 g Aceton zugegeben, die Reaktionsmischung noch 30 min bei 40°C gerührt und anschließend das Lösemittelgemisch am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in
25 Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, das ausgefallene Endprodukt abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Mittlere Molmasse calc.: 7248 g/mol

30 Mittlere Funktionalität: ca. 13 COOH

Polymer 5: Hyperverzweigtes Polyurethan aus 2,4-Toluylendiisocyanat (TDI), Trimethylolpropan, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat
35 (MDI) und Hydroxypivalinsäure, COOH-terminiert

400 g 2,4-TDI wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und unter gutem Rühren innerhalb 1 min 155 g TMP, gelöst in 555 g 2-Butanon, zugegeben. Nach Zudosierung von 0,2 g Dibutylzinndilaurat wurde die Reaktionsmischung bei 60°C gerührt und die Ab-
40 nahme des NCO-Gehaltes titrimetrisch verfolgt. Bei Erreichen eines NCO-Gehaltes von 6,5 Gew.% wurden 94 g 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, gelöst in 94 g 2-Butanon, zugegeben und 3 h bei 60°C gerührt. Dann wurden 114 g Hydroxypivalinsäure, gelöst in 280 g
45 2-Butanon, und 0,1 g Dibutylzinndilaurat zugegeben, 8 h bei 60°C nachgerührt, und abschließend 100 g Methanol zugefügt. Das Löse-

13

mittelgemisch wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Mittlere Molmasse calc.: 2723 g/mol

5

Mittlere Funktionalität: ca. 6 COOH

Polymer 6: Hyperverzweigtes Polyurethan aus Hexamethylen-
10 diisocyanat (HDI), Dimethylolpropionsäure (DMPA) und Trimethylolpropan (TMP), COOH- und OH-terminiert

100 g HDI, gelöst in 250 g Dimethylacetamid (DMAC), wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt. Anschliessend wurde unter gutem
15 Rühren innerhalb von 1 min 79,7g Dimethylolpropionsäure, gelöst in 115g DMAC, zugegeben. Nach Zudosierung von 0,2 g Dibutylzinndilaurat wurde die Reaktionsmischung auf 70°C erwärmt und die Abnahme des NCO-Gehaltes titrimetrisch verfolgt. Bei Erreichen eines NCO-Gehaltes von 1,5 Gew.% wurden 13,5 g Trimethylolpropan,
20 gelöst in 50 g DMAC zugesetzt und noch 1h bei 70°C nachgerührt. Anschliessend wurde das Produkt am Rotationsverdampfer im Vakuum vom Lösemittel befreit.

Mittlere Molmasse calc.: 2793 g/mol

25

Mittlere Funktionalität: ca. 9 COOH und 3 OH

Polymer 7: Hyperverzweigtes Polyurethan aus Isophorondiisocyanat
30 (IPDI), Dimethylolpropionsäure (DMPA), Trimethylolpropan (TMP) und Polytetrahydrofuran, COOH- und OH-terminiert

222 g IPDI wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt. Anschliessend wurde innerhalb 1 min die Mischung aus 67 g TMP und
35 67 g Dimethylolpropionsäure, gelöst in 356 g DMAC, unter gutem Rühren zugegeben. Nach Zudosierung von 0,4 g Dibutylzinndilaurat wurde die Reaktionsmischung auf 60°C erwärmt, bei dieser Temperatur gerührt und die Abnahme des NCO-Gehaltes titrimetrisch verfolgt. Bei Erreichen eines NCO-Gehaltes von 1,0 Gew.% wurden
40 32 g PolyTHF 250 (Polytetrahydrofuran, mittlere Molmasse 250 g/mol, BASF AG) zugesetzt und 3 h bei 60°C nachgerührt. Während dieser Zeit sank der NCO-Gehalt der Mischung auf 0%. Das Produkt wurde anschliessend am Rotationsverdampfer bei 60°C im Vakuum von Lösungsmittel befreit.

45

Mittlere Molmasse calc.: 4408 g/mol

Mittlere Funktionalität: ca. 6 COOH und 8 OH

Polymer 8: Hyperverzweigtes Polyurethan aus Hexamethylen-
5 diisocyanat (HDI), Dimethylolpropionsäure (DMPA) und Trimethylol-
propan (TMP), COOH- und OH-terminiert

400 g HDI wurden bei Raumtemperatur unter Stickstoffbedeckung
vorgelegt. Anschließend wurde unter gutem Rühren innerhalb von 2
10 min eine Mischung aus 160 g Dimethylolpropionsäure, 160g Tri-
methylolpropan und 720 g DMAC zugegeben. Nach Zudosierung von 0,5
g Dibutylzinndilaurat wurde die Reaktionsmischung auf 70°C erwärmt
und die Abnahme des NCO-Gehaltes titrimetrisch verfolgt. Bei Er-
reichen eines NCO-Gehaltes von 0,9 Gew.% wurden 100 g Methanol
15 zugesetzt und noch 30 min bei 70°C nachgerührt. Anschließend wird
das Produkt am Rotationsverdampfer im Vakuum vom Lösemittel be-
freit.

Mittlere Molmasse calc.: 2451 g/mol

20

Mittlere Funktionalität: ca. 4 COOH und 5 OH

Polymer 9: Hyperverzweigtes Polyesteramid, HYBRANE H 1500, DSM
25 N.V., OH-terminiert

Mittlere Molmasse calc.: 1500 g/mol

Mittlere Funktionalität: ca. 8 OH

30

Erfindungsgemäße Druckfarben mit hyperverzweigten Polymeren

Die Qualität der erfindungsgemäßen Flüssigdruckfarben wurde an-
35 hand der Haftfestigkeit der Druckfarbe bestimmt.

Es wurde die Haftfestigkeit des Druckfarbenfilms auf verschiede-
nen Bedruckstoffen bestimmt.

40 Beispiele 1 - 18

Bestimmung von Haftfestigkeiten der hyperverzweigte Polymere ent-
haltenden Druckfarbensysteme auf verschiedenen Bedruckstoffen im
Vergleich zu einem Standard-System

45

Messmethode Tesafestigkeit

15

Das Prüfverfahren "Tesafestigkeit" dient zur Bestimmung der Haftung eines Druckfarbenfilms auf dem Bedruckstoff.

Herstellen der Proben

5

Die auf Druckviskosität verdünnte Farbe wird auf dem vorgeschriebenen Bedruckstoff angedruckt oder mit einem 6 µm-Rakel aufgezogen.

10 Durchführung der Prüfung

Ein Tesabandstreifen (Klebeband mit 19 mm Breite (Artikel BDF 4104, Beiersdorf AG) wird auf den Druckfarbenfilm aufgeklebt, gleichmäßig angedrückt und nach 10 Sekunden wieder abgerissen.

15 Dieser Vorgang wird auf derselben Stelle des Prüflings jeweils mit einem neuen Tesabandstreifen 4 mal wiederholt. Jeder Tesastreifen wird nacheinander auf ein weißes Papier, bei weißen Farben auf Schwarzpapier aufgeklebt. Die Prüfung erfolgt sofort nach Applikation der Farbe.

20

Auswertung

Es erfolgt eine visuelle Prüfung der Oberfläche des Prüflings auf
25 Beschädigung. Die Benotung erfolgt von 1 (sehr schlecht) bis 5 (sehr gut).

Für die Beispiele wurde folgende Standard-Rezeptur (Gew. Teile) gewählt:

30

70,0 Pigment Präparation (BASF Drucksysteme)

8,0 Nitrocellulose (Wolf)

1,0 Oleamid (Croda)

0,5 PE-Wachse (BASF AG)

35 2,0 Dibutylphthalat (Brenntag)

10,5 Ethanol

6,0* Hyperverzweigtes Polymer als Co-Binder (gemäß Tabellen 1 und 2)

2,0** Titanchelat (Du Pont)

40

* = Das hyperverzweigte Polymer wurde als 75%ige Lösung in Ethanol zubereitet

** = Titanchelat wurde in der zweiten Versuchsreihe

45 (Tabelle 2) weggelassen.

Tabelle 1: Standard-Bindemittel im Vergleich zu hyperverzweigten Polymeren

5	Beispiel	Co-Binder	Bedruckstoff (Folie)		
			PP	PET Melinex 800	PA Walomid XXL
	1 (Vergleich)	Standard-Polyurethan (PUR 7313, BASF)	5	3	1
10	2	Polymer 1	4	5	4,5
	3	Polymer 2	5	5	4,5
	4	Polymer 3	3,5	4,5	3,5
	5	Polymer 5	5	3	4
	6	Polymer 6	5	5	5
15	7	Polymer 7	5	4	5
	8	Polymer 8	5	5	3
	9	Polymer 9	5	5	1

Tabelle 2: Systeme ohne Titanchelat als Haftvermittler

20	Beispiel	Polymer	Bedruckstoff (Folie)		
			PP	PET Melinex 800	PA Walomid XXL
	10 (Vergleich)	Standard-Polyurethan (PUR 7313, BASF)	1	1	1
25	11	Polymer 1	4	4,5	4,5
	12	Polymer 3	4	4,5	4
	13	Polymer 4	5	4,5	4,5
	14	Polymer 5	5	5	3
	15	Polymer 6	5	5	5
30	16	Polymer 7	5	4	5
	17	Polymer 8	5	5	5
	18	Polymer 9	4	4,5	4,5

35
 PP = Polypropylen
 PET = Polyethylenterephthalat
 PA = Polyamid

40 Die Beispiele zeigen, dass die Haftung der erfindungsgemäßen Flüssigdruckfarbe auf verschiedenen Substraten erheblich besser ist, als bei Verwendung von konventionellen, nicht hyperverzweigten Polymeren als Bindemittel. Bei der Verwendung konventioneller
 45 Bindemittel muss ein Haftvermittler zwingend zugegeben werden, um zumindest in einigen Fällen brauchbare Ergebnisse erzielen zu können. Auf PA ist die Haftung trotz Haftvermittler unbefriedi-

gend. Durch den Ersatz der konventionellen Bindemittel durch
hyperverzweigte Polymere kann die Haftfestigkeit gesteigert wer-
den. Besonders vorteilhaft kann auf Haftvermittler verzichtet
werden. Mit hyperverzweigten Polymeren wird dennoch in allen Fäl-
5 len eine hervorragende Haftung erzielt.

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Flüssigdruckfarbe für den Flexo- und/oder Tiefdruck, mindestens umfassend ein Lösemittel oder ein Gemisch verschiedener Lösemittel, mindestens ein Farbmittel, ein oder mehrere Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem der Bindemittel um ein hyperverzweigtes Polymeres handelt, welches funktionelle Gruppen aufweist.
2. Flüssigdruckfarbe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den funktionellen Gruppen des hyperverzweigten Polymeren um gleichartige oder verschiedenartige funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe von $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CONHR}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{R}$, $-\text{NHCOOR}$, $-\text{NHCONH}_2$, $-\text{NHCONHR}$ oder -falls möglich- um Salze dieser Gruppen handelt.
3. Flüssigdruckfarbe gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den funktionellen Gruppen um $-\text{OH}$ und/oder $-\text{COOH}$ handelt.
4. Flüssigdruckfarbe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das hyperverzweigte Polymere im Mittel mindestens 4 funktionelle Gruppen aufweist.
5. Flüssigdruckfarbe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das hyperverzweigte Polymere 4 bis 30 funktionelle Gruppen aufweist.
6. Flüssigdruckfarbe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das hyperverzweigte Polymere wasserlöslich oder wasserdispergierbar ist.
7. Flüssigdruckfarbe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem hyperverzweigten Polymeren um ein hyperverzweigtes Polyurethan handelt.
8. Flüssigdruckfarbe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem hyperverzweigten Polymeren um ein hyperverzweigtes Polyharnstoffpolyurethan handelt.
9. Flüssigdruckfarbe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem hyperverzweigten Polymeren um einen hyperverzweigten Polyharnstoff handelt.

19

10. Flüssigdruckfarbe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem hyperverzweigten Polymeren um einen hyperverzweigten Polyester handelt.
- 5 11. Flüssigdruckfarbe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem hyperverzweigten Polymeren um einen hyperverzweigten Polyether handelt.
12. Flüssigdruckfarbe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch
10 gekennzeichnet, dass es sich bei dem hyperverzweigten Polymeren um ein hyperverzweigtes Polyamin handelt.
13. Flüssigdruckfarbe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch
15 gekennzeichnet, dass es sich bei dem hyperverzweigten Polymeren um ein hyperverzweigtes Polyamid handelt.
14. Flüssigdruckfarbe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch
20 gekennzeichnet, dass es sich bei dem hyperverzweigten Polymeren um ein hyperverzweigtes Polyesteramid handelt.
15. Flüssigdruckfarbe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch
25 gekennzeichnet, dass es sich bei dem hyperverzweigten Polymeren um ein hyperverzweigtes Polyetheramid handelt.
16. Drucklack zum Grundieren von unbedruckten oder Überlackieren
30 von bedruckten Bedruckstoffen, mindestens umfassend ein Lösemittel oder ein Gemisch verschiedener Lösemittel, ein oder mehrere Bindemittel sowie optional weitere Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem der Bindemittel um ein hyperverzweigtes Polymeres handelt, welches funktionelle Gruppen aufweist.
17. Verwendung von funktionelle Gruppen aufweisenden hyperverzweigten Polymeren zur Herstellung von Druckfarben und Drucklacken.
35
18. Verwendung von hyperverzweigten Polymeren gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das hyperverzweigte Polymere als Bindemittel eingesetzt wird.
40
19. Verwendung von hyperverzweigten Polymeren gemäß Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den funktionellen Gruppen um gleichartige oder verschiedenartige funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe von -COOH,
45 -COOR, -CONHR, -CONH₂, -OH, -SH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -SO₃H, -

20

SO₃R, -NHCOOR, -NHCONH₂, -NHCONHR oder -falls möglich- um Salze dieser Gruppen handelt.

20. Verwendung von hypervverzweigten Polymeren gemäß einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem hypervverzweigten Polymeren um ein hypervverzweigtes Polyurethan handelt.
21. Verwendung von hypervverzweigten Polymeren gemäß einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem hypervverzweigten Polymeren um ein hypervverzweigtes Polyharnstoffpolyurethan handelt.
22. Verwendung von hypervverzweigten Polymeren gemäß einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem hypervverzweigten Polymeren um einen hypervverzweigten Polyharnstoff handelt.
23. Verwendung von hypervverzweigten Polymeren gemäß einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem hypervverzweigten Polymeren um einen hypervverzweigten Polyester handelt.
24. Verwendung von hypervverzweigten Polymeren gemäß einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem hypervverzweigten Polymeren um einen hypervverzweigten Polyether handelt.
25. Verwendung von hypervverzweigten Polymeren gemäß einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem hypervverzweigten Polymeren um ein hypervverzweigtes Polyamin handelt.
26. Verwendung von hypervverzweigten Polymeren gemäß einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem hypervverzweigten Polymeren um ein hypervverzweigtes Polyamid handelt.
27. Verwendung von hypervverzweigten Polymeren gemäß einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem hypervverzweigten Polymeren um ein hypervverzweigtes Polyetheramid handelt.

21

28. Verwendung von hyperverzweigten Polymeren gemäß einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem hyperverzweigten Polymeren um ein hyperverzweigtes Polyesteramid handelt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/12520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D11/10 C09D201/00 C08G18/10 C08G18/32 C08G18/34
C08G83/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 451 657 A (BASF LACKE & FARBEN) 16 October 1991 (1991-10-16) examples 1,6 page 4, line 27-29	1-3,7, 14,20
A	EP 0 882 772 A (CIBA GEIGY AG) 9 December 1998 (1998-12-09) page 2, line 13,14; claim 1	1-28
P,X	WO 00 77070 A (MICHELI PHILIPPE DE ;VANOVERVELT JEAN CLAUDE (BE); UCB SA (BE); VE) 21 December 2000 (2000-12-21) page 5, line 5,6; claims 1,4; examples 2,4,7-10; table 1	1-5,10, 17-19,23

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 March 2002

Date of mailing of the international search report

27/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 01/12520

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0451657	A	16-10-1991	DE 4011376 A1	10-10-1991
			AT 129721 T	15-11-1995
			AU 635119 B2	11-03-1993
			AU 7411191 A	10-10-1991
			BR 9101375 A	26-11-1991
			CA 2039902 A1	08-10-1991
			CS 9100970 A3	19-02-1992
			CZ 9600242 A3	12-02-1997
			DE 59106792 D1	07-12-1995
			DK 451657 T3	18-12-1995
			EP 0451657 A2	16-10-1991
			ES 2079503 T3	16-01-1996
			FI 911639 A	08-10-1991
			JP 4225013 A	14-08-1992
			MX 25217 A	01-12-1993
			PL 169051 B1	31-05-1996
			PL 169631 B1	30-08-1996
			SK 278984 B6	06-05-1998
			RU 2002774 C1	15-11-1993
			TR 25200 A	01-01-1993
			US 5319052 A	07-06-1994
EP 0882772	A	09-12-1998	US 6096801 A	01-08-2000
			EP 0882772 A1	09-12-1998
			JP 11001660 A	06-01-1999
WO 0077070	A	21-12-2000	AU 5970200 A	02-01-2001
			WO 0077070 A2	21-12-2000
			EP 1144479 A2	17-10-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12520

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D11/10 C09D201/00 C08G18/10 C08G18/32 C08G18/34
C08G83/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 451 657 A (BASF LACKE & FARBEN) 16. Oktober 1991 (1991-10-16) Beispiele 1,6 Seite 4, Zeile 27-29 ---	1-3,7, 14,20
A	EP 0 882 772 A (CIBA GEIGY AG) 9. Dezember 1998 (1998-12-09) Seite 2, Zeile 13,14; Anspruch 1 ---	1-28
P,X	WO 00 77070 A (MICHELI PHILIPPE DE ;VANOVERVELT JEAN CLAUDE (BE); UCB SA (BE); VE) 21. Dezember 2000 (2000-12-21) Seite 5, Zeile 5,6; Ansprüche 1,4; Beispiele 2,4,7-10; Tabelle 1 -----	1-5,10, 17-19,23

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. März 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/03/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Lanz, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Inte des Aktenzeichen
 PCT/EP 01/12520

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0451657 A	16-10-1991	DE 4011376 A1	10-10-1991
		AT 129721 T	15-11-1995
		AU 635119 B2	11-03-1993
		AU 7411191 A	10-10-1991
		BR 9101375 A	26-11-1991
		CA 2039902 A1	08-10-1991
		CS 9100970 A3	19-02-1992
		CZ 9600242 A3	12-02-1997
		DE 59106792 D1	07-12-1995
		DK 451657 T3	18-12-1995
		EP 0451657 A2	16-10-1991
		ES 2079503 T3	16-01-1996
		FI 911639 A	08-10-1991
		JP 4225013 A	14-08-1992
		MX 25217 A	01-12-1993
		PL 169051 B1	31-05-1996
		PL 169631 B1	30-08-1996
		SK 278984 B6	06-05-1998
		RU 2002774 C1	15-11-1993
		TR 25200 A	01-01-1993
		US 5319052 A	07-06-1994
EP 0882772 A	09-12-1998	US 6096801 A	01-08-2000
		EP 0882772 A1	09-12-1998
		JP 11001660 A	06-01-1999
WO 0077070 A	21-12-2000	AU 5970200 A	02-01-2001
		WO 0077070 A2	21-12-2000
		EP 1144479 A2	17-10-2001

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.